


特許協力条約に基づき国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号	
国際出願日	
(受付印)	

出願人又は代理人の書類記号
(希望する場合、最大12字) H1020222PCT

第I欄 発明の名称

化合物薄膜太陽電池およびその製造方法

第II欄 出願人 ☐ この欄に記載した者は、発明者でもある。

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

本田技研工業株式会社

Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha

〒107-8556 日本国東京都港区南青山2丁目1番1号

1-1, Minamiaoyama 2-chome, Minato-ku,

Tokyo 107-8556 Japan

電話番号:

03-5412-1114

ファクシミリ番号:

03-5412-1524

加入電話番号:

出願人登録番号:

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☒ 米国を除くすべての指定国 ☐ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

第III欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

青木 誠志 AOKI Satoshi

〒350-1381 日本国埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1

ホンダエンジニアリング株式会社内

c/o Honda Engineering Kabushiki Kaisha

10-1, Shinsayama 1-chome, Sayama-shi,

Saitama 350-1381 Japan

この欄に記載した者は次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

出願人登録番号:

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である: ☐ すべての指定国 ☐ 米国を除くすべての指定国 ☒ 米国のみ ☐ 追記欄に記載した指定国

☐ その他の出願人又は発明者が続業に記載されている。

第IV欄 代理人又は代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒ 代理人

☐ 代表者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

弁理士 鳥井 清 TORII Kiyoshi

〒231-0007 日本国神奈川県横浜市中区弁天通り2丁目25番地

25, Bentendori 2-chome, Naka-ku, Yokohama-shi,

Kanagawa 231-0007 Japan

電話番号:

045-201-7858

ファクシミリ番号:

045-201-9226

加入電話番号:

代理人登録番号:

☐ 通知のためのあて名:代理人又は代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す。

第V欄 国の指定

(該当する国に印を付すこと：少なくとも1つの□にレ印を付すこと)。

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う。ほかの種類の保護又は取扱をいずれかの指定国 (又は OAPI) で求める場合には追記欄に記載する。

広域特許

- ☐ **A P A R I P O** 特許：G H ガーナ Ghana, G M ガンビア Gambia, K E ケニア Kenya, L S レソト Lesotho, M W マラウイ Malawi, M Z モザンビーク Mozambique, S D スーダン Sudan, S L シェラ・レオネ Sierra Leone, S Z スワジランド Swaziland, T Z タンザニア United Republic of Tanzania, U G ウガンダ Uganda, Z M ザンビア Zambia, Z W ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類の保護又は取り扱いを求める場合には点線の上に記載する).....
- ☐ **E A** ユーラシア特許：A M アルメニア Armenia, A Z アゼルバイジャン Azerbaijan, B Y ベラルーシ Belarus, K G キルギスタン Kyrgyzstan, K Z カザフスタン Kazakhstan, M D モルドヴァ Republic of Moldova, R U ロシア Russian Federation, T J タジキスタン Tajikistan, T M トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国.....
- ☒ **E P** ヨーロッパ特許：A T オーストリア Austria, B E ベルギー Belgium, B G ブルガリア Bulgaria, C H and L I スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, C Y キプロス Cyprus, C Z チェコ Czech Republic, D E ドイツ Germany, D K デンマーク Denmark, E E エストニア Estonia, E S スペイン Spain, F I フィンランド Finland, F R フランス France, G B 英国 United Kingdom, G R ギリシャ Greece, I E アイルランド Ireland, I T イタリア Italy, L U ルクセンブルグ Luxembourg, M C モナコ Monaco, N L オランダ Netherlands, P T ポルトガル Portugal, S E スウェーデン Sweden, S I スロヴェニア Slovenia, S K スロヴァキア Slovakia, T R トルコ Turkey, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国.....
- ☐ **O A P I** 特許：B F ブルキナ・ファソ Burkina Faso, B J ベナン Benin, C F 中央アフリカ Central African Republic, C G コンゴ Congo, C I コートジボアール Côte d'Ivoire, C M カメルーン Cameroon, G A ガボン Gabon, G N ギニア Guinea, G Q 赤道ギニア Equatorial Guinea, G W ギニア・ビサウ Guinea-Bissau, M L マリ Mali, M R モーリタニア Mauritania, N E ニジェール Niger, S N セネガル Senegal, T D チャド Chad, T G トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構のメンバー国であり特許協力条約の締約国である他の国 (他の種類の保護又は取り扱いを求める場合には点線の上に記載する).....

国内特許 (他の種類の保護又は取り扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- | | | |
|--|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> A E アラブ首長国連邦
United Arab Emirates..... | <input type="checkbox"/> G E グルジア Georgia..... | <input type="checkbox"/> N Z ニュー・ジーランド New Zealand..... |
| <input type="checkbox"/> A G アンティグア・バーブダ
Antigua and Barbuda..... | <input type="checkbox"/> G H ガーナ Ghana..... | <input type="checkbox"/> O M オマーン Oman..... |
| <input type="checkbox"/> A L アルバニア Albania..... | <input type="checkbox"/> G M ガンビア Gambia..... | <input type="checkbox"/> P H フィリピン Philippines..... |
| <input type="checkbox"/> A M アルメニア Armenia..... | <input type="checkbox"/> H R クロアチア Croatia..... | <input type="checkbox"/> P L ポーランド Poland..... |
| <input type="checkbox"/> A T オーストリア Austria..... | <input type="checkbox"/> H U ハンガリー Hungary..... | <input type="checkbox"/> P T ポルトガル Portugal..... |
| <input type="checkbox"/> A U オーストラリア Australia..... | <input type="checkbox"/> I D インドネシア Indonesia..... | <input type="checkbox"/> R O ルーマニア Romania..... |
| <input type="checkbox"/> A Z アゼルバイジャン Azerbaijan..... | <input type="checkbox"/> I L イスラエル Israel..... | <input type="checkbox"/> R U ロシア Russian Federation..... |
| | <input type="checkbox"/> I N インド India..... | <input type="checkbox"/> S C セイシェル Seychelles..... |
| <input type="checkbox"/> B A ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia and Herzegovina..... | <input type="checkbox"/> I S アイスランド Iceland..... | <input type="checkbox"/> S D スーダン Sudan..... |
| <input type="checkbox"/> B B バルバドス Barbados..... | <input type="checkbox"/> J P 日本 Japan..... | <input type="checkbox"/> S E スウェーデン Sweden..... |
| <input type="checkbox"/> B G ブルガリア Bulgaria..... | <input type="checkbox"/> K E ケニア Kenya..... | <input type="checkbox"/> S G シンガポール Singapore..... |
| <input type="checkbox"/> B R ブラジル Brazil..... | <input type="checkbox"/> K G キルギスタン Kyrgyzstan..... | <input type="checkbox"/> S K スロヴァキア Slovakia..... |
| <input type="checkbox"/> B Y ベラルーシ Belarus..... | <input type="checkbox"/> K P 北朝鮮
Democratic People's Republic of Korea..... | <input type="checkbox"/> S L シェラ・レオネ Sierra Leone..... |
| <input type="checkbox"/> B Z ベリーズ Belize..... | <input type="checkbox"/> K R 韓国 Republic of Korea..... | <input type="checkbox"/> T J タジキスタン Tajikistan..... |
| <input type="checkbox"/> C A カナダ Canada..... | <input type="checkbox"/> K Z カザフスタン Kazakhstan..... | <input type="checkbox"/> T M トルクメニスタン Turkmenistan..... |
| <input type="checkbox"/> C H and L I スイス及びリヒテンシュタイン
Switzerland and Liechtenstein..... | <input type="checkbox"/> L C セント・ルシア Saint Lucia..... | |
| <input type="checkbox"/> C N 中国 China..... | <input type="checkbox"/> L K スリ・ランカ Sri Lanka..... | <input type="checkbox"/> T N テュニジア Tunisia..... |
| <input type="checkbox"/> C O コロンビア Colombia..... | <input type="checkbox"/> L R リベリア Liberia..... | <input type="checkbox"/> T R トルコ Turkey..... |
| <input type="checkbox"/> C R コスタリカ Costa Rica..... | <input type="checkbox"/> L S レソト Lesotho..... | <input type="checkbox"/> T T トリニダード・トバゴ
Trinidad and Tobago..... |
| <input type="checkbox"/> C U キューバ Cuba..... | <input type="checkbox"/> L T リトアニア Lithuania..... | <input type="checkbox"/> T Z タンザニア
United Republic of Tanzania..... |
| <input type="checkbox"/> C Z チェコ Czech Republic..... | <input type="checkbox"/> L U ルクセンブルグ Luxembourg..... | <input type="checkbox"/> U A ウクライナ Ukraine..... |
| <input type="checkbox"/> D E ドイツ Germany..... | <input type="checkbox"/> L V ラトヴィア Latvia..... | <input type="checkbox"/> U G ウガンダ Uganda..... |
| <input type="checkbox"/> D K デンマーク Denmark..... | <input type="checkbox"/> M A モロッコ Morocco..... | <input type="checkbox"/> U S 米国 United States of America..... |
| <input type="checkbox"/> D M ドミニカ Dominica..... | <input type="checkbox"/> M D モルドヴァ Republic of Moldova..... | |
| <input type="checkbox"/> D Z アルジェリア Algeria..... | | <input type="checkbox"/> U Z ウズベキスタン Uzbekistan..... |
| <input type="checkbox"/> E C エクアドル Ecuador..... | <input type="checkbox"/> M G マダガスカル Madagascar..... | <input type="checkbox"/> V C セント・ヴィンセント及びグレナ
ディン諸島 Saint Vincent and the Grenadines..... |
| <input type="checkbox"/> E E エストニア Estonia..... | <input type="checkbox"/> M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国 The former Yugoslav Republic of
Macedonia..... | <input type="checkbox"/> V N ベトナム Viet Nam..... |
| <input type="checkbox"/> E S スペイン Spain..... | <input type="checkbox"/> M N モンゴル Mongolia..... | <input type="checkbox"/> Y U ユーゴスラヴィア Yugoslavia..... |
| <input type="checkbox"/> F I フィンランド Finland..... | <input type="checkbox"/> M W マラウイ Malawi..... | <input type="checkbox"/> Z A 南アフリカ共和国 South Africa..... |
| <input type="checkbox"/> G B 英国 United Kingdom..... | <input type="checkbox"/> M X メキシコ Mexico..... | |
| <input type="checkbox"/> G D グレナダ Grenada..... | <input type="checkbox"/> M Z モザンビーク Mozambique..... | <input type="checkbox"/> Z M ザンビア Zambia..... |
| | <input type="checkbox"/> N O ノルウェー Norway..... | <input type="checkbox"/> Z W ジンバブエ Zimbabwe..... |

以下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定するためのものである。

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

指定の確認の宣言：出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。但し、追記欄にこの宣言から除く旨の表示をした国は、指定から除かれる。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の確認は、指定を特定する通知の提出と指定手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から15月以内に受理官庁へ提出しなければならない。)

第VI欄 優先権主張

以下の先の出願に基づく優先権を主張する：

先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(1) 26.03.02	特願2002 -129381	日本国 Japan		
(2)				
(3)				
(4)				
(5)				

☐ 他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている。

上記の先の出願（ただし、本国際出願の受理官庁に対して出願されたものに限る）のうち、以下のものについて、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求する

☒ すべて
☐ 優先権(1)
☐ 優先権(2)
☐ 優先権(3)
☐ 優先権(4)
☐ 優先権(5)
☐ その他は追記欄参照

*先の出願がARIPO出願である場合には、当該先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国若しくは世界貿易機関の加盟国の少なくとも1ヶ国を表示しなければならない（規則4.10(b)(ii)）：.....

第VII欄 国際調査機関

国際調査機関（ISA）の選択（2以上の国際調査機関が国際調査を実施することが可能な場合、いずれかを選択し二文字コードを記載。）

ISA / JP

先の調査結果の利用請求；当該調査の照会（先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合）

出願日（日、月、年）

出願番号

国名（又は広域官庁名）

第VIII欄 申立て

この出願は以下の申立てを含む。（下記の該当する欄をチェックし、右にそれぞれの申立て数を記載）

申立て数

- ☐ 第VIII欄(i) 発明者の特定に関する申立て : _____
- ☐ 第VIII欄(ii) 出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て : _____
- ☐ 第VIII欄(iii) 先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て : _____
- ☐ 第VIII欄(iv) 発明者である旨の申立て（米国を指定国とする場合） : _____
- ☐ 第VIII欄(v) 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て : _____

第Ⅸ欄 照合欄：出願の言語

この国際出願は次のものを含む。

(a) 紙形式での枚数

願書(申立てを含む)..... 4 枚

明細書(配列表または配列表
に関連する表を除く)..... 7 枚

請求の範囲..... 2 枚

要約書..... 1 枚

図面..... 4 枚

小 計 1 8 枚

配列表..... 枚

配列表に関連する表..... 枚

(いずれも、紙形式での出願の場合はその枚数
コンピュータ読み取り可能な形式の有無を問わない。
下記(C)参照)

合 計 1 8 枚

(b) ☐ コンピュータ読み取り可能な形式のみの
(実施細則第 801 号(a)(i))(i) ☐ 配列表(ii) ☐ 配列表に関連する表(c) ☐ コンピュータ読み取り可能な形式と同一の
(実施細則第 801 号(a)(ii))(i) ☐ 配列表(ii) ☐ 配列表に関連する表媒体の種類(フロッピーディスク、CD-ROM、CD-R、その他)
と枚数☐ 配列表.....☐ 配列表に関連する表.....

(追加的写しは右欄 9. (iii) または 10(ii) に記載)

この国際出願には、以下にチェックしたものが添付されている。

1. ☒ 手数料計算用紙☒ 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面☒ 国際事務局の口座への振込を証明する書面2. ☒ 個別の委任状の原本3. ☐ 包括委任状の原本4. ☐ 包括委任状の写し(あれば包括委任状番号)5. ☐ 記名押印(署名)の欠落についての説明書6. ☐ 優先権書類(上記第Ⅵ欄の()の番号を記載する):7. ☐ 国際出願の翻訳文(翻訳に使用した言語名を記載する):8. ☐ 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面9. ☐ コンピュータ読み取り可能な配列表
(媒体の種類と枚数も表示する)(i) ☐ 規則 13 の 3 に基づき提出する国際調査のための写し
(国際出願の一部を構成しない)

(左欄(b)(i)又は(c)(ii)にレ印を付した場合のみ)

(ii) ☐ 規則 13 の 3 に基づき提出する国際調査のための写しを含む追加的写し(iii) ☐ 国際調査のための写しの同一性、又は左欄に記載した配列表を含む写しの同
一性についての陳述書を添付10. ☐ コンピュータ読み取り可能な配列表に関連する表
(媒体の種類と枚数も表示する)(i) ☐ 実施細則第 802 号 b の 4 に基づき提出する国際調査のための写し
(国際出願の一部を構成しない)

(左欄(b)(ii)又は(c)(ii)にレ印を付した場合のみ)

(ii) ☐ 実施細則第 802 号 b の 4 に基づき提出する国際調査のための写しを含む追加的写し(iii) ☐ 国際調査のための写しの同一性、又は左欄に記載した、配列表に関連した表
を含む写しの同一性についての陳述書を添付11. ☐ その他(書類名を具体的に記載):

数

1

1

1

2

要約書とともに提示する図面: 第 5 図

本国際出願の言語: 日本語

第Ⅹ欄 出願人、代理人又は共通の代表者の記名押印

各人の氏名(名義)を記載し、その次に押印する。

鳥 井 清



1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

受理官庁記入欄

3. 国際出願として提出された書類を補完する書面又は図面であって
その後期間内に受理されたものの実際の受理の日(訂正日)

4. 特許協力条約第 11 条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された
国際調査機関

ISA/

6. ☐ 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に
調査用写しを送付していない。

2. 図面

☐ 受理された☐ 不足図面がある

記録原本の受理の日:

国際事務局記入欄

明 細 書

化合物薄膜太陽電池およびその製造方法

技術分野

本発明は、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

背景技術

第 1 図は、一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示している。それは、SLG（ソーダライムガラス）基板 1 上に裏面電極（プラス電極）となる Mo 電極 2 が成膜され、その Mo 電極 2 上に p 型の光吸収層 5 が成膜され、その光吸収層 5 上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層 6 を介して透明電極（マイナス電極）7 が成膜されている。

その化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層 4 としては、現在 18 % を超す高いエネルギー変換効率を得られるものとして、Cu, (In, Ga), Se をベースとした I-III-VI₂ 族系の Cu(In+Ga)Se₂ による CIS 薄膜が用いられている。

従来、この種の化合物薄膜太陽電池におけるバッファ層として、溶液から化学的に II-VI 族化合物半導体である CdS 膜を成長させることにより、CIS 光吸収層と最適なヘテロ接合を得ることができるようにしている（米国特許第 4611091 号明細書参照）。

また、従来、有害物質である Cd を含まない高い変換効率のヘテロ結合を得ることができるバッファ層として、Zn を採用したものがある（特開平 8-330614 号公報参照）。

このような従来の化合物薄膜太陽電池では、p 型化合物半導体である光吸収層と n 型半導体であるバッファ層の組成が全く異なるために、その接合に欠陥が生じやすいものになっている。

そして、溶液に光吸収層を浸す際に光吸収層への Zn 成分の拡散と ZnS の成膜とが同時に進行するので、光吸収層の結晶性やその表面状態によって変換効率

のバラツキを生じやすいものになっている。

また、従来、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系(InS, InO, InOH)のバッファ層を形成するようにして、組成の均一性および再現性の改善を図るようにしたものが開発されている(Solar Energy Materials & Solar Cells 69 2001 131-137の文献参照)。

このように、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系のバッファ層を形成するのでは、一般的にInSはバンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいので、太陽電池としてJsc特性の点で不利になってしまうという問題がある。

発明の開示

本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、光吸収層を水溶液に浸してCBD法によるバッファ層を形成するに際して、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料を用いても、InSの微粒子が堆積した構造によって光の透過率を良くすることができるようにするべく、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにしている。

そして、その際、特に本発明では、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしている。

また、本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、バッファ層がn型半導体材料の微粒子の堆積層からなるバッファ層を設けるようにしている。

そして、その際、特に本発明では、n型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしている。

図面の簡単な説明

第1図は、一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示す正断面

図である。

第2図は、SLG基板上に裏面電極および光吸収層を形成するまでの製造過程を示す図である。

第3図は、光吸収層上にバッファ層および透明電極を形成するまでの製造過程を示す図である。

第4図は、本発明によるCBD法によってバッファ層を形成する際の水溶液の温度変化の状態を示す特性図である。

第5図は、本発明によるCBD法によって光吸収層の表面に形成されるバッファ層のInS微粒子による成膜状態を示す正断面図である。

発明を実施するための最良の形態

第2図および第3図は、化合物薄膜太陽電池の製造過程を示している。

まず、第2図に示すように、SLG（ソーダライムガラス）基板1上に裏面電極としてのMo電極2をスパッタリングにより成膜する。次いで、そのMo電極2上にCIGS薄膜による光吸収層5を作製するに際して、先にIn単体ターゲットT1を用いた第1のスパッタ工程SPT-1によってIn層32を成膜したうえで、その上に、Cu-Gaの合金ターゲットT2を用いた第2のスパッタ工程SPT-2によってCu-Ga合金層31を成膜して、In層32およびCu-Ga合金層31からなる積層プリカーサ3を形成する。そして、熱処理工程HEATにおいて、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理することにより、CIGS薄膜による光吸収層5を作製する。

このように、Mo電極層2上にIn層32を設けたうえで、その上にCu-Ga合金層31を設けて積層プリカーサ3を形成するようにしているので、Mo電極層2との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo電極層2側にIn成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅いGaがMo電極層2との界面に偏析して結晶性の悪いCu-Ga-Se層が形成されることがないようにして、均一な結晶による高品質なP型半導体のCu(In+Ga)Se₂によるCIGSの光吸収層5を作製することができる。

したがって、Mo電極層2との界面に、結晶性が悪くて構造的に脆く、かつ導

電性を有する異層（Cu-Ga-Se層）が偏析するようなことがなくなり、Mo電極層2との密着性が高くて構造的に強固な、しかもセル間でリークをきたして電池特性が劣化することのない品質の良い光吸収層を得ることができるようになる。

次に、第3図に示すように、p型の光吸収層5とのヘテロ接合をとるためにn型のバッファ層6を形成する。そして、そのバッファ層6上にZnSなどからなる透明電極7をスパッタリングにより成膜する。

本発明は、特に、バッファ層6を形成するに際して、湿式のCBD法を採用して、塩化インジウムとチオアセトアミドの水溶液を用いて、InS系のバッファ層を成膜させるようにしている。

実際には、水溶液として、3塩化インジウム4水和物（ $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）0.01M/lと、チオアセトアミド（ CH_3CSNH_2 ）0.30M/lとの2液を1:1の割合で混合したものを用いる。

そして、その水溶液を用いて、CBD法によるバッファ層6の形成が、第4図に示す処理工程にしたがって、以下のようにして行われる。

まず、第1段階として、室温 $T_1^\circ\text{C}$ で、水溶液中に光吸収層5の面を浸して、水溶液を撹はんしながら、設定時間（5～10分間） t_1 のあいだその状態を保持する。水溶液の撹はんは、以後バッファ層6の成膜が終了するまで持続される。

第2段階として、水溶液中に光吸収層5の面を浸した状態のままで、水溶液の温度を所定時間（約10分間） t_2 かけて設定温度 $T_2^\circ\text{C}$ （ 60°C 程度）にまで上昇させる。

次いで、第3段階として、水溶液を設定温度 $T_2^\circ\text{C}$ に維持しながら、水溶液中に光吸収層5の面を浸し続けて、昇温後所定時間（約40分間） t_3 の経過をまってバッファ層6の成膜を終了する。そして、成膜されたバッファ層6の純水によるオーバーフロー洗浄を行う。

このような段階的な処理工程をとることによって、第1段階ではInSによる小さな微粒子が堆積した膜が形成され、第2段階では先の第1段階よりも大きなInSによる微粒子状の膜が重ねて形成され、第3段階ではさらに第2段階よりも大きなInSによる微粒子状の膜が重ねて形成されるようになる。

このことは、以下のようにして考えられる。

水溶液は、室温では、わずかにチオアセトアミド溶液による薄茶色をしたほとんど透明な色をしている。

水溶液中でのコロイド成長によって I n S の微粒子が堆積することによってバッファ層 6 が形成される過程としては、以下のとおりである。

水溶液は昇温とともに白濁し、その白濁は反応が進行するにしたがって濃い白濁から次第に黄色へと変色してくる。I n S 自体はオレンジ色の固体であることから、水溶液の白濁は I n S 結晶が液中で成長しているものと考えられる。また、白濁色から黄色へと変色することから、水溶液中で I n S の微粒子が次第に大きく成長しているものと考えられる。

すなわち、白濁色のコロイドは微粒子のサイズが黄色の光の波長に比べて小さいためである。黄色のコロイドは、粒子が成長して I n S としてのオレンジ色の光を反射できるサイズとなるためである。

また、白濁色から黄色への変色速度は塩化インジウムとチオアセトアミドとの濃度比に関係があり、塩化インジウムの相対濃度が低いと早く変色する傾向にある。

そして、室温で光吸収層 5 の面を水溶液に浸してから昇温するまでの間は膜成長し、その昇温後の白濁した水溶液では膜は成長しないことが判明している。

したがって、第 1 段階から第 3 段階までの処理工程をとることによって、光吸収層 5 の面に形成されるバッファ層 6 が I n S の微粒子のサイズが小から大に変化しながら連続的に分布したものとなるので、第 5 図に示すように、ラフネスの大きな光吸収層 5 の表面に対して密着性良くバッファ層 6 を形成することができ、カバレッジが改善する。

白濁した状態の水溶液では膜が成長しないことの理由として、大径の粒子では光吸収層 5 の表面との接触面積が小さくなるためであると考えられる。また、小径の粒子が接着剤としての役割を果たすことで、膜が成長するものと考えられる。

I n S による微粒子状の膜をバッファ層 6 として用いることの利点としては、以下のことが考えられる。

a. 量子サイズ効果によるバンドギャップの拡張

- b. 粒子表面効果によるバンドギャップの拡張
- c. プラズマダメージに対する耐性の改善
- d. 高抵抗膜であることによるシャントパスの低減

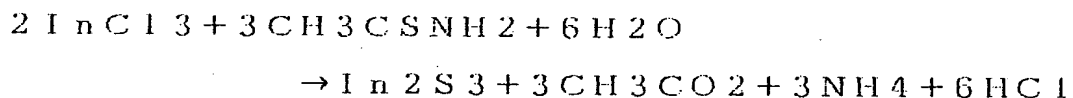
InSはバンドギャップが小さくて、短波長側の光を透過しにくいので太陽電池に用いる場合に効率的に不利であると考えられているが、それを微粒子状の膜とすることでバンドギャップが小さいことによるネガが克服される。

また、本発明では、第1段階から第3段階の処理工程によってバッファ層6を形成するに際して、水溶液のpHの調整を行わせることによって膜質を変化させるようにしている。

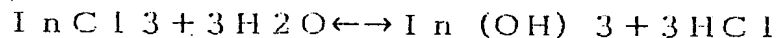
具体的には、第1段階および第2段階の処理工程にあっては水溶液のpHを1～3.5程度にし、第3段階の処理工程では水溶液のpHを3.5～12.0程度にする。

それにより、形成されるバッファ層6の下層部分では水溶液を酸性側に調整することでInSリッチな膜質となり、その上層部分では水溶液をアルカリ側に調整することでInOH・InOリッチな膜質となる。

塩化インジウムとチオアセトアミドとの水溶液のpHを1～3.5程度としたときの反応は、次式のように進行する。



インジウムの3価イオンを含む水溶液ではpHを3.4～12程度にすることで、次式の反応が進行する。



これらの反応を利用することで、水溶液のpHを調整することでバッファ層6の膜質を変化させることができるようになる。

したがって、光吸収層5とバッファ層6との界面とバッファ層6と透明電極7との界面との両方において、以下のように、最適な条件を満たすことができるようになる。

水溶液を酸性側に調整したときに形成されるIn₂S₃リッチな膜はカバレッジが良く、光吸収層5の面に対して良好な接合性が得られる。また、透明電極7

の形成過程でのプラズマダメージをバッファ層6との接合界面に到達させないようにするためにはバッファ層6の膜厚を大きくする必要がある。しかし、その際、InSリッチな膜を厚くすることは、InSがバンドギャップが小さい特性を有しているために光の透過率が悪くなるので得策ではない。そのため、水溶液をアルカリ側に調整したとき形成される $\text{In}(\text{OH})_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ リッチな膜質はバンドギャップが大きくなるとともに、透明導電膜としても使用されることから、透明電極7の形成過程でのプラズマダメージの影響を受けることがないように比較的膜厚を大きくしても、光の透過率を低下させることなく透明電極7との整合性が良くなる。

産業上の利用可能性

このように、本発明によれば、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、バッファ層を形成するに際して、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その場合、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料を用いても光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良いバッファ層を形成することができるようになる。

また、本発明によれば、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、n型半導体材料の微粒子の堆積層からなるバッファ層を設け、その際、特に、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料によるバッファ層を用いても光の透過率が良くなり、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性を良くすることができるようになる。

請 求 の 範 囲

- 1 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、バッファ層を形成するに際して、C B D 法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにした化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 2 水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 3 塩化インジウムとチオアセドアミドの水溶液を用いて、I n S 系のバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 4 水溶液の p H を低から高に変化させながら内部で膜質の異なるバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする請求項 1 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 5 第 1 の設定時間のあいだ室温で水溶液に光吸収層を浸して第 1 段階の微粒子状の膜を形成する工程と、第 2 の設定時間のあいだ室温よりも高い所定の温度になるように水溶液を徐々に加熱しながら、光吸収層の面に第 1 段階よりも大きな微粒子状の第 2 段階による膜を重ねて形成する工程と、第 3 の設定時間のあいだ前記所定の温度の水溶液に光吸収層を浸して第 2 段階よりも大きな微粒子状の第 3 段階による膜を重ねて形成する工程とをとるようにしたことを特徴とする請求項 2 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 6 第 3 段階の微粒子状の膜を形成するに際して、水溶液の p H が高くなるように調整することを特徴とする請求項 5 の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 7 裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池において、バッファ層が n 型半導体材料の微粒子の堆積層からなることを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

8 バッファ層がn型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造を有していることを特徴とする請求項7の記載による化合物薄膜太陽電池。

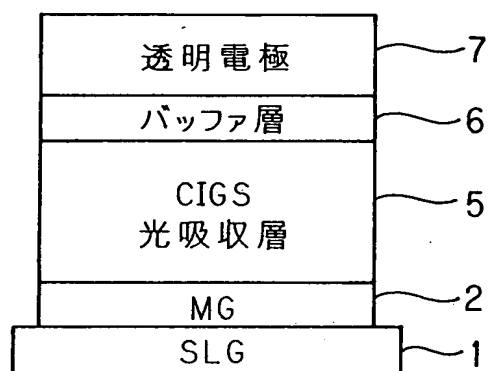
9 バッファ層がI n S系のものであることを特徴とする請求項7の記載による化合物薄膜太陽電池。

10 バッファ層の下側ほどp Hの低い層が形成され、その上側ほどp Hの高い層が形成されていることを特徴とする請求項7の記載による化合物薄膜太陽電池。

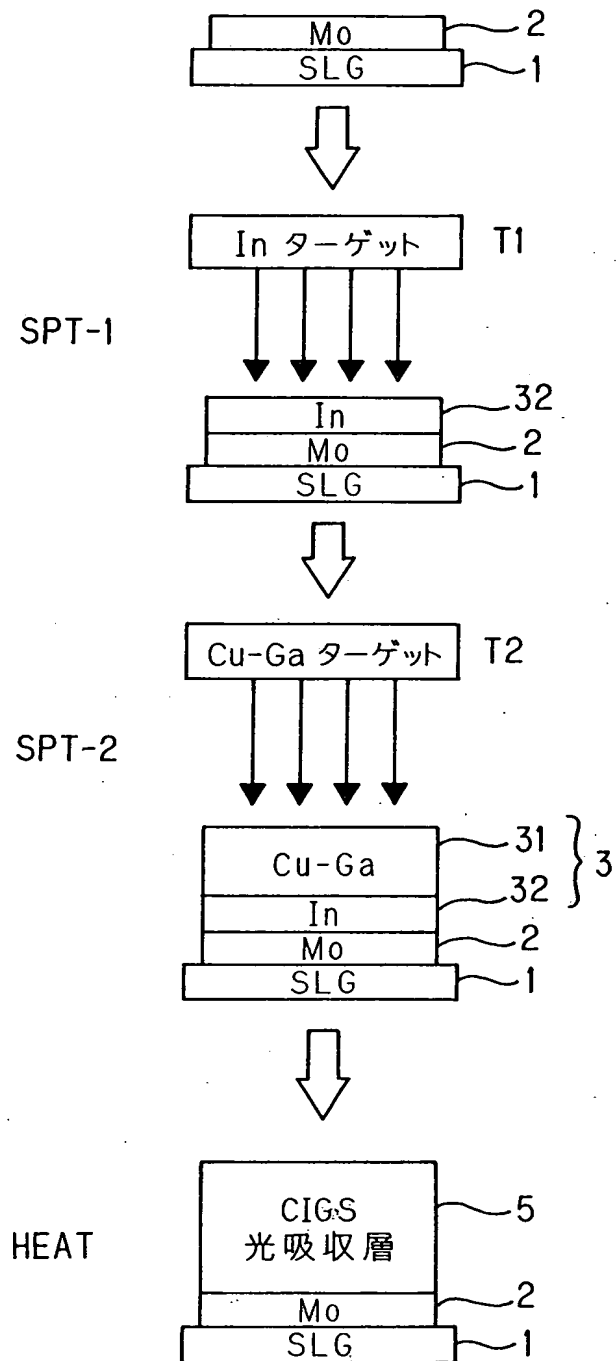
要 約 書

裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、バッファ層を形成するに際して、CBD 法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その場合、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズを小から大に変化させるようにして、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくい I n S 系材料を用いてバッファ層を形成しても、光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良くなるようにする。

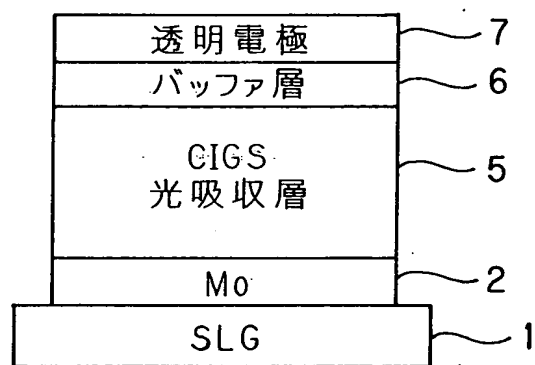
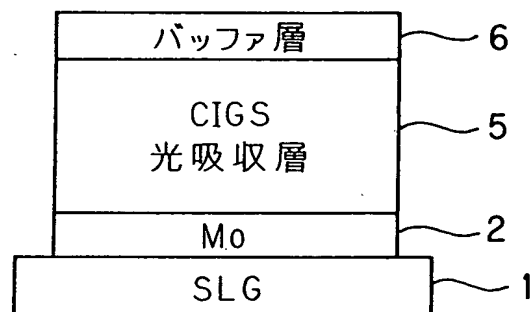
第 1 図



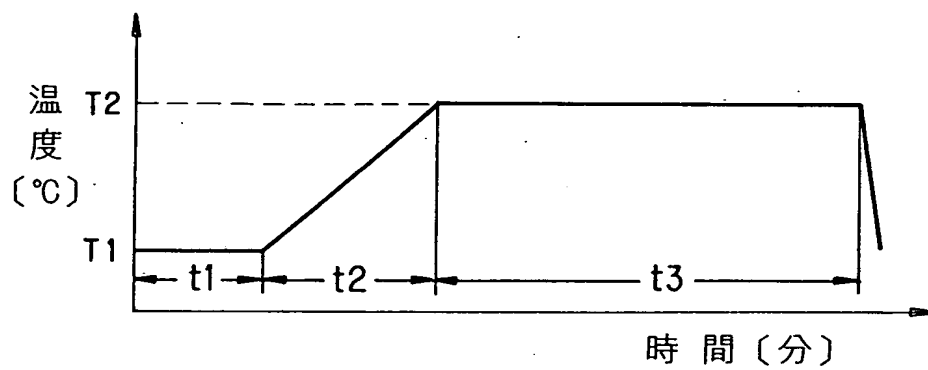
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

